# *Notizen über die Krystallisation und Darstellung einiger Verbindungen.*

Von **Karl Ritter v. Hauer,**
Vorstand des chemischen Laboratoriums der k. k. geologischen Reichsanstalt.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. November 1859.)

## I. Chloraluminiumhydrat.

Das gewässerte Chloraluminium von der Form

$$Al_2Cl_3 + 12\,HO$$

erhielt Bonsdorf, indem er die Lösung in der Wärme und bei sehr trockener Luft freiwillig verdunsten liess [1]. Es gelingt indessen nur schwierig und selten auf diesem Wege Krystalle zu erhalten. Am leichtesten lassen sie sich auf folgende Weise darstellen: Man schmilzt feuchtes Thonerdehydrat und concentrirte Salzsäure in einer Glasröhre ein, erhitzt die Röhre im Wasserbade, oder auch bei höherer Temperatur so lange, bis sich alles gelöst hat. Beim langsamen Erkalten schiesst das Salz aus der hiedurch entstandenen übersättigten Lösung in schönen, wohlausgebildeten Krystallen an. Sie sind sehr zerfliesslich. Auf diese Art lassen sich noch viele, schwierig krystallisirbare Verbindungen in grösseren Krystallen erhalten, als es irgend auf einem anderen Wege möglich ist.

## II. Schwefelsaures und selensaures Nickeloxydul.

Das quadratische Sulphat des Nickeloxyduls mit sechs Äquivalenten Wasser bildet sich nach Mitscherlich in der Wärme, oder aus einer überschüssige Säure enthaltenden Lösung. Bemerkenswerth ist für den letzteren Fall, dass die freie Säure nicht Schwefelsäure zu sein braucht. So erhält man beim freiwilligen Verdunsten

---

[1] Poggendorff's Annalen. 27. Bd., S. 279.

einer Lösung des schwefelsauren Nickeloxyduls, welche zuvor mit concentrirter Salzsäure versetzt wurde, nur quadratische Krystalle.

Eine Auflösung des Nickeloxyduls in Selensäure gibt unter allen Umständen nur quadratische Krystalle.

### III. Salpetersaures Bleioxyd.

Eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd gibt auch beim langsamen, freiwilligen Verdunsten stets milchweisse, undurchsichtige Krystalle. Versetzt man die Lösung aber mit viel freier Salpetersäure, concentrirt in der Hitze und lässt langsam erkalten, so erhält man grosse Krystalle, die wasserhell sind.

### IV. Chrom- und Eisenalaun.

Legt man einen Krystall von Chromalaun in eine concentrirte Lösung von Thonerdealaun, so wächst er wie bekannt fort. Gewöhnlich wird aber die Lösung etwas blau gefärbt. Es scheint daher, dass der Chromalaun um ein geringes löslicher sei als das entsprechende Thonerdesalz. Die Abgrenzung zwischen den Flächen des eingelegten Chromkrystalles und jenen der entstehenden Hülle von Thonerdesalz ist daher nie deutlich markirt. Ausgezeichnet schön zeigt sich diese Übereinanderbildung zweier Individuen, wenn man einen Krystall von Chromalaun in die concentrirte Lösung des viel leichter löslichen Ammoniakeisenalauns legt. Die entstehende blassrothe Hülle ist vollkommen durchsichtig und von dem eingeschlossenen Krystalle scharf abgegrenzt.

### V. Dreifach chromsaures Kali.

Mitscherlich, der Entdecker dieses interessanten Salzes, gab als Vorschrift für die Darstellung: Zweifach chromsaures Kali in heisser Salpetersäure aufzulösen und krystallisiren zu lassen. Es schiesst hiebei meist ein Gemenge des zwei- und dreifachsauren Kali an, häufig auch noch salpetersaures Kali. Aus diesem Gemenge müssen dann die Krystalle des dreifach chromsauren Kali mechanisch geschieden werden.

Von ausgezeichneter Schönheit und sehr rein erhält man aber das Salz, wenn man zweifach chromsaures Kali in wässeriger Chromsäure löst und die dunkelrothe Flüssigkeit in einer flachen Schale über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es bilden sich so in kurzer

Zeit Krystalle, die über ½ Zoll gross sind. Ihre Form scheint verschieden zu sein von jenen nach erster Art erhaltenen. Die Zusammensetzung ist indessen die gleiche.

0·689 Gramm des mit Salpetersäure dargestellten Salzes gaben 0·401 Gramm Chromoxyd = 76·48 Procent Chromsäure.

1·018 Gramm des mit Chromsäure dargestellten Salzes gaben 0·595 Gramm Chromoxyd = 76·81 Procent Chromsäure.

Die Formel $KaO,3CrO_3$ verlangt 76·14 Procent Chromsäure, das Äquivalent des Chroms = 26 gesetzt. Der geringe Überschuss in den Analysen rührt von etwas anhängender Mutterlauge her.

### VI. Chromsaures Magnesia-Ammoniak und Kali.

Die Chromsäure bildet mit Magnesia und Kali zufolge der Untersuchungen von Anthon, Buchner und Schweitzer ein Doppelsalz von der Form:

$$MgO, CrO_3 + KaO, CrO_3 + 2HO,$$

mit Magnesia und Ammoniak hingegen nach Malaguti und Sarzeau eine Verbindung, deren Zusammensetzung

$$MgO, CrO_3 + H_4NO, CrO_3 + 6\ HO \text{ ist.}$$

Letzteres Salz hat also die gleiche Zusammensetzung mit dem schwefelsauren Salze. Ihre gleiche Krystallform wurde erst neuerlich durch die Messungen von Murmann, welche Grailich[1]) veröffentlicht hat, bestätigt.

Die merkwürdige Anomalie, dass also in dem Chromsäure-Doppelsalze, je nachdem Kali oder Ammoniak eintritt, Verbindungen von ganz verschiedener Zusammensetzung und Krystallgestalt entstehen, veranlasste mich einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Lässt man die gemischten Lösungen von chromsaurem Kali und chromsaurer Magnesia unter verschiedenen Umständen krystallisiren, so entsteht in der That immer das Doppelsalz mit zwei Äquivalenten Wasser; vermischt man hingegen die Lösungen von einem Äquivalent schwefelsaurer Magnesia und einem Äquivalent chromsaurem Kali, so bilden sich gelbe Doppelsalze, welche sechs Äquivalente Wasser enthalten und die Krystallform der Doppelsulphate der Magniumgruppe haben. Diese Salze enthalten wechselnde Mengen von Chrom-

---

[1]) Sitzungsberichte der kais. Akademie, XXVII. Bd., S. 174.

und Schwefelsäure, indessen stets etwas weniger als ein Äquivalent Chromsäure.

Bereitet man die Lösung so, dass in ihr mehr als ein Äquivalent Chromsäure, und die entsprechend geringere Menge an Schwefelsäure enthalten ist, so setzt sie beim Krystallisirenlassen das chromsaure Doppelsalz mit zwei Äquivalenten Wasser ab.

Es ist sonach in der Verbindung

$$MgO, SO_3 + KaO, SO_3 + 6\ HO$$

nur ein Bruchtheil eines Äquivalentes Schwefelsäure durch Chromsäure, unter Beibehaltung der chemischen Constitution und der Krystallgestalt, ersetzbar.

Das auf diesem Wege erhaltene an Chromsäure reichste Salz, welches den Doppelsulphaten der Magniumgruppe entsprach, gab in der Analyse folgende Resultate:

1·610 Gramm verloren durch Erhitzen 0·423 Gramm = 26·27 Procent Wasser.

1·547 Gramm gaben 1·226 Gramm schwefelsauren Baryt.

1·173 „ „ 1·398 „ chrom- und schwefelsauren Baryt.

Das Salz enthielt daher 15·77 Procent Chromsäure und 27·14 Procent Schwefelsäure.

Dies entspricht ungefähr der Form:

$$MgO, SO_3 + KaO \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{3}\ SO_3 \\ \frac{2}{3}\ CrO_3 \end{matrix} \right\} + 6\ HO,$$

welche in 100 Theilen erfordert:

26·05 Wasser,
25·68 Schwefelsäure,
16·04 Chromsäure.

In dem Salze

$$MgO, SO_3 + H_4\ NO, SO_3 + 6\ HO$$

ist jede beliebige Menge Schwefelsäure durch Chromsäure vertretbar, da ja auch bei ganzem Gehalte an letzterer Säure sich die Form des Salzes nicht ändert, wie früher angeführt wurde. Alle diese chromsäurehaltigen Magnesiasalze sind viel löslicher als die schwefelsauren Doppelsalze.

## VII. Schwefelsaure Doppelsalze der Magniumgruppe.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die isomorphen schwefelsauren Doppelsalze der Magniumgruppe gleich den Alaunen in den verschiedensten Verhältnissen gemengt krystallisirt erhalten werden können. Sie besitzen aber auch gleich letzteren, wie ich fand, die Eigenschaft, dass Krystalle des einen, in die Lösung eines andern eingelegt, fortwachsen. Das interessante Phänomen der ungestörten Weiterbildung eines Krystalles in einem fremden Medium lässt sich hier in den mannigfaltigsten Combinationen beobachten.

Da die Doppelsulphate der Magniumgruppe einige Unterschiede bezüglich ihrer Löslichkeit zeigen, so hängt die Reihenfolge, in welcher die Bildung eines zweiten Salzes über einen Krystall stattfinden kann, von dem relativen Verhältniss ihrer Löslichkeit ab. So wachsen alle hieher gehörigen Kalisalze in den etwas leichter löslichen entsprechenden Ammoniaksalzen fort, ferner zeigt sich eine Weiterbildung, wenn man Krystalle der relativ schwerer löslichen Kobalt-, Nickel- und Kupfersalze in die Auflösungen der Zink-, Cadmium-, Mangan-, Eisen- und Magnesiasalze legt. In gleicher Weise werden Krystalle, die aus zwei über einander gelagerten Salzcombinationen bestehen, erhalten, wenn Individuen der Nickel- und Kupfersalze in Lösungen der Kobaltsalze gebracht werden, da auch hier eine entsprechende Differenz in der Löslichkeit existirt.

Wenn man diese schwefelsauren Doppelsalze nach der gewöhnlichen Ansicht als Verbindungen eines schwefelsauren Alkali mit einem schwefelsauren Metalloxyd von der Form $MeO, SO_3$ betrachtet, und einige nach ihrer chemischen Constitution ebenfalls hieher gehörige Doppelsalze der Chrom- und Selensäure aus zwei analogen Gliedern sich bestehend denkt, so lassen sich folgende typische Beispiele für je zwei Salze anführen, wovon ein Krystall des einen in der Lösung des anderen sich vergrössert[1]).

Der Krystall ist mit *a*, die Zusammensetzung der Lösung in welcher er sich mit parallelen Schichten überlagert und dadurch grösser wird, mit *b* bezeichnet. Die immer sich gleich bleibende Menge des Krystallwassers von 6 Äquivalenten wurde, um Wiederholungen zu vermeiden, weggelassen.

---

[1]) Der directe Versuch hat dies bestätiget, und ich habe die folgenden Combinationen, wie auch viele ihnen ähnliche erhalten.

1. Combination.

*a)* $KaO , SO_3 + NiO , SO_3$

*b)* $H_4NO , SO_3 + NiO , SO_3$.

Die beiden Salze enthalten verschiedene Alkalien, aber gleiche Säure und Metalloxyd.

Alle hieher gehörigen Kalisalze sind etwas weniger löslich als die Ammoniaksalze, und die Übereinanderbildung zweier Krystallschichten in dieser Folge ist daher bei allen Gliedern möglich.

2. Combination.

*a)* $KaO , SO_3 + CoO , SO_3$

*b)* $KaO , SO_3 + ZnO , SO_3$.

Die Salze enthalten verschiedene Metalloxyde, aber gleiches Alkali und Säure.

3. Combination.

*a)* $KaO , SeO_3 + NiO , SeO_3$

*b)* $KaO , SO_3 + NiO , SO_3$

und umgekehrt, da beide Verbindungen eine ziemlich gleiche Löslichkeit zeigen. Die Salze enthalten verschiedene Säuren, aber gleiches Alkali und Metalloxyd.

4. Combination.

*a)* $KaO , SO_3 + MgO , SO_3$

*b)* $H_4NO , CrO_3 + MgO , CrO_3$.

Die Salze enthalten verschiedene Alkalien und Säuren, aber dasselbe Metalloxyd.

5. Combination.

*a)* $KaO , SO_3 + CuO , SO_3$

*b)* $H_4NO , SO_3 + CuO , SO_3$.

Die Salze enthalten verschiedene Alkalien und Metalloxyde, aber die gleiche Säure.

6. Combination.

*a)* $KaO , SeO_3 + NiO , SeO_3$

*b)* $KaO , SO_3 + CoO , SO_3$.

Die Salze enthalten verschiedene Metalloxyde und Säuren, aber dasselbe Alkali.

7. Combination.

*a)* $KaO\ .\ SeO_3 + NiO\ .\ SeO_3$

*b)* $H_4NO\ .\ SO_3 + ZnO\ .\ SO_3$.

Diese beiden Salze enthalten endlich verschiedene Alkalien, Metalloxyde und Säuren.

Ich habe hier nur Änderungen in der Zusammensetzung beider Salze nach ganzen Äquivalenten der sie constituirenden Bestandtheile in's Auge gefasst. Da aber in jedem einzelnen Salze das Alkali, das Metalloxyd und die Säure theilweise durch andere vertreten werden können, so gehen die möglichen Combinationen der Zusammensetzung der beiden Salze, wovon ein Krystall des einen in der Lösung des andern fortwächst, in's Unendliche. Die zu dieser Gruppe gehörigen Salze werden nämlich, so weit die bisherige Erfahrung reicht, durch folgende Verbindungen constituirt:

| Alkali: | Metalloxyd: | Säure: |
|---|---|---|
| $H_4NO$ | MgO | $SO_3$ |
| KaO | MeO | $SeO_3$ |
| | FeO | $CrO_3$ |
| | NiO | |
| | CoO | |
| | CuO | |
| | CrO | |
| | ZuO | |
| | CdO | |

Beschränkungen erleiden die möglichen Combinationen der Fortbildung eines solchen Krystalles in einer ähnlichen Lösung ausser durch die relativen Löslichkeitsunterschiede wegen des Umstandes, dass die Chromsäure nur mit Magnesia eine lösliche, mit allen übrigen angeführten Metalloxyden aber unlösliche Verbindungen bildet. Doch aber lassen sich Krystalle vieler solcher Salze mit einer Schichte eines chromsäurehaltigen Magnesia-Doppelsalzes überziehen, wenn man sie früher in einer Lösung der beiden Verbindungen

$$H_4NO, SO_3 + MgO, SO_3$$

oder $KaO, SO_3 + MgO, SO_3$

fortwachsen lässt. Die Hülle, welche das Magnesiasalz bildet, verhindert nunmehr, wenn man sie weiter in die Auflösung eines chromsäurehaltigen Doppelsalzes legt, die Berührung der letzteren mit dem Metalloxyde. Legt man z. B. einen Krystall von der Zusammensetzung

$$KaO, SO_3 + CuO, SO_3$$

in eine Auflösung, welche ein Salz von der Form

$$KaO, SO_3 + MgO \begin{cases} SO_3 \\ CrO_3 \end{cases}$$

enthält, so entsteht auf der Oberfläche des Krystalles chromsaures Kupferoxyd, welches sich bis zur völligen Zerstörung des Krystalles ausscheidet. Auf die angedeutete Weise lässt sich dies verhindern.

Da die chromsäurehaltigen Doppelsalze die leichtest löslichen aller hieher gehörigen Verbindungen sind, so ist die Lösung eines solchen das letzte Medium, in welchem ein Fortwachsen des Krystalles stattfinden kann.

Bei entsprechender Reihenfolge der Medien nach dem Grade der Löslichkeit der darin aufgelösten Salze kann sonach ein Krystall successive in Berührung mit den verschiedensten Auflösungen solcher Salze gebracht werden, wobei er unter steter Aufnahme stofflich verschiedener Salzmolecule als einheitliches Individuum fortwächst. Dies in Vereinigung mit den möglichen Combinationen in der Zusammensetzung der einzelnen Salze selbst führt zu dem Resultate, dass Krystalle erhalten werden können, die 2 Alkalien, 3 Säuren, 4, 5, 6 etc. Metalloxyde enthalten, also Individuen die aus 12 und mehr elementaren Stoffen bestehen.

Betrachtet man den Vorgang, der bei der Vergrösserung eines Krystalles überhaupt stattfindet, näher, so wissen wir, dass im einfachsten Fall, wenn ein Krystall sich in einer analogen Lösung befindet, seine Dimensionen zunehmen, weil sich Salzmolecule von derselben Krystallgestalt auf ihn ablagern, die mit ihm gleiche elementare Stoffe im gleichen Äquivalentenverhältnisse enthalten.

Dass von diesen Eigenschaften: der Gleichheit der Krystallform, und Bestandtheile und dem analogen chemischen Typus nicht alle drei nothwendige Bedingungen seien, um die Fortbildung eines Krystalles zu bewirken, wurde aus dem Angeführten ersichtlich. Es wurde gezeigt, dass die Gleichheit der elementaren Stoffe nicht immer nöthig sei, da diese im vorliegenden Falle stufenweise bis fast zur völligen Verschiedenheit differirend sein können. Die gleiche Krystallgestalt zweier Salze für sich reicht ferner nicht hin, sonst müsste ein Krystall von Kaliumplatinchlorid in einer Alaunlösung fortwachsen können etc.

Die gleiche Krystallgestalt, vereinigt mit dem gleichen chemischen Typus in der Zusammensetzung, sind somit die unentbehrlichen

Bedingungen für zwei Salze, welche in der gedachten Art ein Individuum erzeugen sollen.

Man könnte sonach diese von einem Krystalle, der sich in einem stofflich theilweise verschiedenen Medium befindet, ausgeübte Anziehung, vermöge welcher er sich Molecule zu seinem Wachsthum aneignet, als eine durch den ähnlichen krystallochemischen Typus bedingte Attraction betrachten.

Die schöne und merkwürdige Erscheinung, welche sich darbietet, wenn wir sehen, wie ein Krystall sich in einer, ihrem Gehalte nach verschiedenen Lösung als einheitliches Individuum vergrössert, war bisher fast ausschliesslich von den Alaunen bekannt. Die vorliegenden Erfahrungen haben diesen Theil der krystallogenetischen Kenntniss, der sich bisher auf wenige Fälle beschränkte, um eine grosse Anzahl neuer Combinationen vermehrt, und weitere Versuche werden zweifelsohne noch viele solcher Fälle kennen lernen lassen. Es erscheint somit wünschenswerth, das interessante Phänomen mit einem alle hieher gehörigen Erscheinungen zusammenfassenden Namen, etwa mit Episomorphismus, und solche Krystalle als episomorphe Krystalle zu bezeichnen.

Bemerkenswerth ist endlich noch bei den in Rede stehenden Krystallen der Umstand, dass der einschliessende Krystall häufig andere Flächen in ungewöhnlicher Ausdehnung entwickelt, als das eingeschlossene Individuum, eine Erscheinung, die ich bei den Alaunen nicht beobachtete.

## VIII. Unterschwefelsaure Salze.

Die unterschwefelsauren Salze werden durch Wechselzersetzung mit unterschwefelsaurem Manganoxydul dargestellt; welches letztere entsteht, wenn schweflige Säure in Wasser geleitet wird, worin sich Mangansuperoxyd suspendirt befindet. Für die Darstellung der unterschwefelsauren Alkalien, und wohl in gleicher Weise auch für die einiger anderer unterschwefelsaurer Salze lässt sich die vorhergängige Erzeugung des Mangansalzes umgehen. Löst man nämlich kohlensaures Alkali in wässeriger schwefliger Säure und kocht die neutrale Lösung einige Zeit mit feinem Braunsteinpulver, so entsteht unmittelbar das entsprechende unterschwefelsaure Salz, welches nach dem Abfiltriren vom Braunstein und Eindampfen der Lösung krystallisirt erhalten wird. Bei

zu langem Erhitzen mit überschüssigem Braunstein entsteht wohl auch etwas schwefelsaures Salz, welches indessen einen erheblichen Unterschied in dem Löslichkeitsverhältniss hat. Durch Krystallisation können daher in diesem Falle das schwefel- und unterschwefelsaure Salz leicht getrennt werden. Bei Darstellung des unterschwefelsauren Natrons ist es das schwefelsaure Natron, welches leichter löslich ist und beim Krystallisirenlassen in der Mutterlauge bleibt.

### IX. Schwefelsaures Kali.

Lässt man schwefelsaures Kali aus einer Lösung krystallisiren, welche gleichzeitig übermangansaures Kali enthält, so schiessen durchsichtige Krystalle von der Form des schwefelsauren Kali an, welche gleichmässig durch die ganze Masse schön blau gefärbt sind. Der Gehalt an Mangan in diesen Krystallen ist zu gering, um entscheiden zu können, in welcher Oxydationsstufe es darin enthalten ist; als Mangansäure ($MnO_3$) ist nicht wahrscheinlich, da diese so wie ihre Salze grün ist.

### X. Brombaryum.

Balard beschrieb das Brombaryum als in feinen Nadeln krystallisirend; Rammelsberg hingegen bekam grosse mit Chlorbaryum isomorphe Krystalle. Ich erhielt das Salz in beiden Formen unter übrigens gleichen Umständen. Es wurde nämlich eine wässerige Lösung von Ätzbaryt mit Brom bis zur Sättigung versetzt, die Lösung vom ausgeschiedenen bromsauren Baryt abfiltrirt und zur Krystallisation verdampft.

1·395 Gramm der feinen Nadeln verloren beim Erhitzen 0·150 Gramm = 10·75 Procent Wasser.

1·975 Gramm der grossen Krystalle verloren 0·231 Gramm = 11·69 Procent Wasser.

Rammelsberg fand 11·32 Procent Wasser.

Die Formel:

$$BaBr + 2HO$$

verlangt 10·81 Procent.

Der Überschuss, welchen die grossen Krystalle geben, rührt wohl nur daher, dass sie leicht etwas Wasser eingeschlossen enthalten, und beide Arten von Krystallen sind sonach in ihrer Zusammensetzung gleich.